

مقاله مروری

معرفی فناوری‌های مختلف پیش‌استخراج همی سلولز زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی برای تولید گاز سنتزی و سوخت‌های زیستی

ایمان اکبرپور*

دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران
* نویسنده مسئول: inakbarpour@gau.ac.ir

دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۰ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۸

چکیده

در مقیاس جهانی، صنعت خمیر و کاغذ موجب تولید مقادیر قابل‌ملاحظه پساب، ضایعات جامد و ضایعات گازی شده و منشا این ضایعات عمدتاً از بخش‌های خمیرسازی، فرآیند مرکب‌زدایی و تصفیه پساب می‌باشند. زیست‌توده جامد در پسماندهای چوبی و همچنین زیست‌توده مایع (لیکور) سیاه خمیرسازی را می‌توان از طریق فرآیندهای حرارتی به گاز سنتزی عمدتاً شامل CO و H_2 همراه با مقادیر کمی از گازهای متان، CO_2 و H_2O تبدیل نمود و همین مسئله فرصت خوبی را می‌تواند برای احیای صنعت خمیر و کاغذ فراهم نماید. مواد اولیه اصلی زیست‌توده در فرآیند زیست‌پالایی شامل همی سلولز، سلولز، لیگنین و پوست هستند و با استفاده از روش‌های مکانیکی- حرارتی شامل گازی کردن زیست‌توده، گازی کردن لیکور سیاه، پیرولیز یا مایع‌سازی و کربونیزه کردن زیست‌توده می‌توان گاز سنتزی را به الکتریسیته و یا سوخت‌های مایع و مواد شیمیایی تبدیل نمود. نتایج به‌دست آمده از مقایسه فناوری‌های مختلف پیش‌استخراج همی سلولزهای مواد لیگنوسلولزی نشان می‌دهد که روش انفجار با بخار در مقایسه با سایر روش‌های جایگزین از نظر زیست‌محیطی بسیار سازگارتر بوده و نیازمند هزینه سرمایه‌گذاری کمتر است. در حال حاضر، استفاده از روش انفجار با بخار به دلیل مقرون به صرفه بودن، در سطح تجاری افزایش یافته و برای پسماندهای پهن‌برگ و همچنین محصولات زراعی، بسیار مؤثر می‌باشد. همچنین فناوری تفکیک‌سازی به روش آرگانوسالو برای تفکیک‌سازی چوب‌های پهن‌برگ به خوبی عملیاتی شده و منجر به تولید سلولز با درجه خلوص زیاد و انحلال انتخابی لیگنین و همی سلولز می‌شود. نانوفیلتراسیون یک روش جداسازی مطلوب برای بازیابی همی سلولز ترکیبات حاصل از هیدرولیز است و در این زمینه ترکیب سیستم روزن‌رانی ماریچج دوقلو می‌تواند بهترین روش برای استخراج همی سلولزهای خرده‌چوب‌های پهن‌برگ باشد. نانوفیلتراسیون برای جداسازی همی سلولزها از ترکیبات حاصل از هیدرولیز به روش‌های قلیایی بسیار بهتر از اولترافیلتراسیون می‌باشد.

کلید واژگان: صنعت خمیر و کاغذ، فناوری زیست‌پالایی، پیش‌استخراج همی سلولز، گاز سنتزی، سوخت‌های زیستی

An introduction to various technologies for pre-extraction of hemicellulose from lignocellulosic biomass to produce synthetic gas and biofuels

I. Akbarpour*

Department of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

*Corresponding author: inakbarpour@gau.ac.ir

Received: 01-08-2022

Accepted: 18-06-2023

Abstract

On a global scale, the pulp and paper industry lead to produce significant amounts of effluents, solid wastes and gaseous wastes, and these wastes originate mainly from the pulping process, deinking and wastewater treatment. Solid biomass in wood waste as well as black liquor of pulping process can be converted to synthetic gas, mainly CO and H_2 by thermal processes, with small amounts of methane, CO_2 and H_2O , and this can be a good opportunity to revive the pulp and paper industry. The main raw materials of biomass in the biorefinery process include hemicellulose, cellulose, lignin and skin, and with mechanical-thermal methods including biomass gasification, black liquor gasification, pyrolysis or liquefaction and carbonization of biomass, synthetic gas can be converted into electricity as well as liquid fuels and chemicals. The results obtained by comparing different hemicellulose pre-extraction technologies of lignocellulosic materials indicate that the steam explosion method is much more environmentally friendly than other alternative methods requiring less investment cost. At present, the use of steam explosion method has increased at the commercial level due to its cost-effectiveness and this method is very efficient for hardwood residues as well as crops leftovers. Also, the organosolve fractionation technology for the separation of hardwoods is well operational and leads to the production of high purity cellulose and the selective dissolution of lignin and hemicellulose. Nanofiltration is a desirable separation method for the recovery of hemicellulose from hydrolysates, and in this regard, the combination of a twin-screw extruder system can be the best way to extract hemicelluloses from hardwood chips. Nanofiltration is much better than ultrafiltration to separate hemicelluloses from hydrolysates by alkaline methods.

Keywords: Pulp and paper industry, Biorefinery technology, Hemicelluloses pre-extraction, Synthetic gas, Biofuels

۱- مقدمه

برخی اثرات زیست‌محیطی مثبت نیز می‌تواند وجود داشته باشد. همچنین برای تولید تمیزتر^{۱۲} مواد شیمیایی و سوخت-هایی که در حال حاضر با استفاده از منابع انرژی فسیلی تولید می‌شوند، میزان انتشارات مواد آلاینده و ضایعات خطرناک (مضر) می‌توانند کاهش یابند. یک مولفه مهم و کلیدی در مفهوم زیست‌پالایی منابع جنگلی توسعه جنگل‌داری پایدار^{۱۳} است. در فرآیند زیست‌پالایی منابع جنگلی از فناوری‌های پیشرفته برای تبدیل زیست‌توده چوبی به برق و سایر فرآورده‌های باارزش استفاده می‌شود و مدیریت پایدار اراضی جنگلی^{۱۴} را می‌توان از این طریق تأمین کرد [۶].

برای اجرای سیستم زیست‌پالایی در یک کارخانه خمیر و کاغذسازی گزینه‌های زیادی باید در نظر گرفته شود. در حال حاضر فناوری‌های زیست‌پالایی در مرحله توسعه و پیشرفت بوده و معمولاً به صورت فرآیندهای شیمیایی- گرمایی و زیست شیمیایی شناسایی می‌شوند. در فرآیندهای زیست شیمیایی از بخار، اسید رقیق، اسید غلیظ و یا هیدرولیز آنزیمی^{۱۵} برای تبدیل همی سلولز و سلولز زیست توده به گلوکز و پنتوزان‌های ساده‌تر^{۱۶} استفاده می‌شود. در فرآیندهای شیمیایی- گرمایی برای تولید گاز سنتزی با مقدار هیدروژن زیاد (مخلوط گاز سنتزی)^{۱۷} از سیستم گازی کردن تدریجی (ملایم)^{۱۸} و یا متوسط و یا سیستم پیرولیز با درجه حرارت‌های بیشتر استفاده می‌شود که این محصول می‌تواند برای تولید برق مورد استفاده قرار گرفته و یا این که در اثر تجزیه به سوخت‌های زیستی مایع تبدیل شود. علاوه بر این زیست‌پالایی جنگل می‌تواند یک زمینه کاربردی سازنده با ارزش افزوده را برای منابع تجدیدپذیر مانند هرس‌های چوب^{۱۹} و پسماندهای جنگلی و همچنین ضایعات چوبی شهری فراهم نماید [۶].

گزینه‌های مختلف فرآیندی استفاده از فناوری زیست‌پالایی در جدول ۱ نشان داده شده است. فناوری‌های پیش استخراج همی سلولز، رسوب یا ته‌نشست لیگنین و استخراج روغن تال به‌عنوان فرآیندهای زیست شیمیایی محسوب شده و گازی کردن لیکور سیاه (BLG)^{۲۰} نیز جزو فرآیند شیمیایی- گرمایی (حرارتی) می‌باشد [۸].

صنعت خمیر و کاغذ در مقیاس کلی موجب تولید مقادیر قابل توجهی از پساب، ضایعات جامد و ضایعات گازی^۱ می‌شود. فرآیندهای مختلفی در صنایع خمیرکاغذ منجر به تشکیل ضایعات جامد^۲ و لجن^۳ می‌شوند [۱-۲]. ضایعات جامد عمدتاً از بخش خمیرسازی، سیستم مرکب‌زدایی و تصفیه پساب ایجاد می‌شوند. مقدار و ترکیب ضایعات جامد بستگی به درجه کاغذ تولیدی، مواد اولیه مصرفی، تکنیک‌های مربوط به فرآیند به‌کار گرفته شده و ویژگی‌های کاغذ مورد نظر دارد [۲]. جریان‌ات قابل توجه ضایعات باقی‌مانده از واحدهای خمیرکاغذ شامل لجن‌های تصفیه پساب، لجن آهک^۴ (گل آهک)، سنگریزه‌های آهک^۵، رسوبات لیکو سبز^۶، خاکستر کوره بازیابی و بویلر، لجن‌های سیستم جاروب کننده^۷ و مواد باقی‌مانده فراوری چوب می‌باشند [۱]. در ارتباط با حجم، اغلب مواد جامد یا مایع از تیمار پساب بوده هر چند که ضایعات حاصل از چوب نیز به مقدار زیادی تولید می‌شوند [۳]. لجن واحد خمیرسازی شیمیایی و نیمه شیمیایی مقدار بیشتری ترکیبات سولفور دارد که از مواد شیمیایی فرآیندی (Na₂S یا H₂SO₃ و یون بی سولفیت HSO₃⁻) به ویژه در خمیرسازی شیمیایی منشاء می‌گیرد. لجن واحد خمیرسازی رنگ‌بری شده^۸ ممکن است شامل مقادیر زیادی از ترکیبات آلی کلرینه شده^۹ باشد که از عوامل رنگ‌بری (Cl₂, CLO₂ یا NaOCL) سرچشمه می‌گیرند [۴].

۲- اهمیت و توسعه زیست‌پالایی در صنعت خمیر و کاغذ

موضوع زیست‌پالایی به‌عنوان یکی از روش‌های فرآوری ماده صنعتی و استفاده موثر از فرآورده‌های تجدیدپذیر به‌خوبی شناخته شده و تقریباً در سراسر جهان در هر کشور توسعه یافته و همچنین کشورهای نوپا به شکل کاربردی در آمده است. فناوری زیست‌پالایی منابع جنگلی با توجه به انتشار کمتر مواد آلاینده راه‌کار مطمئنی برای توسعه صنعت جنگل سازگار محیط زیست محسوب می‌شود [۵]. به‌طور کلی پیامدهای زیست‌محیطی^{۱۱} و چرخه حیات این فناوری هنوز هم در مرحله مطالعه و بررسی می‌باشد. اما در این زمینه

1. Waste gases
2. Solid waste
3. Sludge
4. Lime sludge
5. Slaker grits
6. Green liquor dregs
7. Scrubber sludges
8. Bleached pulping unit sludge
9. Chlorinated organic compounds
10. Emerging biorefinery process options
11. Environmental implications

12. Cleaner production
13. Sustainable forestry
14. Forest lands
15. Enzyme hydrolysis
16. Simpler pentoses
17. Syngas
18. Slow gasification
19. Wood thinnings
20. Precipitation
21. Black liquor gasification

جدول ۱- گزینه‌های فرآیندی سیستم نوظهور زیست‌پالایی [۷]

- پیش‌استخراج همی سلولز
- گازی کردن لیکور سیاه
- جداسازی لیگنین از لیکور سیاه
- استخراج روغن تال

۳- همی سلولز و کاربردهای آن

برای همی سلولز کاربردهای متعددی وجود دارد: مانند پلیمرهای زیستی، هیدروژل‌ها یا مشتقات زایلان ترموپلاستیک یا منبع قندی برای تخمیر به سوخت‌ها مانند اتانول و یا مواد شیمیایی همانند ۱، ۲، ۴- بوتانیتول به‌عنوان ماده جایگزین با خطر کمتر^۱ نسبت به نیتروگلیسرین [۸].

صنعت لوازم آرایش از همی سلولزها به‌عنوان یک ماده محلول کننده^۲ برای آماده‌سازی امولسیون‌های آبی و روغنی استفاده می‌کند. تحقیقات در زمینه همی سلولز به عنوان یک ماده تقویت کننده سیستم ایمنی^۳ و یا استفاده از ویژگی‌های آن برای مبارزه با عفونت انجام شده است. همچنین بلوک‌های ساختاری همی سلولز شامل قندهای با اثرات فیزیولوژیکی جالب توجه نیز می‌باشد. مانوز یک نمونه از این قندها بوده و در تحقیقات انجام شده نشان داد که کمک خوبی را در مبارزه^۴ با عفونت‌های شکمی فراهم می‌کند. در حال حاضر استفاده از این مونوساکاریدها برای تبدیل نمونه زایلوز به زایلیتول و مانوز به مانیتول تحت بررسی و مطالعه می‌باشد. این قندها با یک پتانسیل خاصی درهم فشرده شده و در این زمینه شواهد و مدارکی وجود دارد که اگر همی سلولزها به بخش‌های کوچک‌تر یا اولیگومرها شکسته شوند، این بخش‌ها بسیار زیست فعال هستند [۱۲]. همچنین از همی سلولز می‌توان به‌عنوان یک فیبر رژیم غذایی^۵ استفاده نمود و قندهای آنها جزء کربوهیدرات‌های سبک^۶ محسوب شده و می‌تواند به توازن مقدار قند خون کمک کند و میزان کاهش وزن را افزایش دهد. جدول ۲ استفاده از همی سلولزها را به‌عنوان ماده افزودنی کاغذسازی [۱۳] و جدول ۳ برخی از مهمترین کاربردهای بالقوه و فعلی زایلان را در صنایع خمیر و کاغذ، داروسازی، مواد غذایی و تخمیر نشان می‌دهد [۱۴].

تحقیقات زیادی در زمینه استخراج و استفاده از همی سلولزها قبل از فرآیند خمیرسازی انجام نشده است. در حال حاضر جداسازی همی سلولزها از چوب طی یک مرحله پیش‌تیمار برای تولید خمیرکاغذ حل‌شونده در مرحله تجاری و عملیاتی شدن است و این نوع خمیرکاغذ به عنوان خمیرکاغذ با درجه خلوص^۷ زیاد برای فرآوری مشتقات استات سلولز تولید

همی سلولزها کاربردهای زیادی در زیست فناوری دارند و در عین حال مواد مفیدی برای کاغذسازی نیز محسوب می‌شوند. خروج همی سلولزها مرحله اصلی تبدیل زیستی آنها به اتانول یا سایر محصولات شیمیایی است. روش‌های متعددی برای جداسازی این پلی ساکاریدها معرفی شده که در بین آنها پیش استخراج همی سلولز با آب داغ بیشتر دوست‌دار محیط زیست بوده و همچنین موجب تخریب کمتر زایلان همی سلولز شده و نیازمند سرمایه گذاری اولیه کمتری نیز می‌باشد. علاوه بر این پیش استخراج بخشی از همی سلولزهای مواد لیگنوسلولزی قبل از پخت کرافت و کاغذسازی از اهمیت زیادی برخوردار است و علاوه بر سهولت پخت و افزایش بهره‌وری، ویژگی‌های خمیر کاغذ را نیز بهبود بخشیده و آینده بسیار روشنی را در پالایشگاه‌های جامع محصولات جنگل برای تبدیل زیست‌توده به طیف وسیعی از محصولات زیستی دوست‌دار محیط زیست با ارزش افزوده دارد [۹].

مهمترین عیب استخراج همی سلولزها از لیکور سیاه بازده خیلی کم آن است و از این جهت داشتن اطلاعات کافی از ترکیبات شیمیایی موجود در لیکور سیاه برای پالایشگاه‌های زیستی بسته به نوع کاربرد محصولات نهایی می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد. برای جلوگیری از تخلیه پساب واحد خمیرسازی به محیط زیست و در نتیجه حفاظت زیست بوم می‌توان برای بازیابی انرژی، لیکور (مایع پخت) سیاه را ابتدا تغلیظ و سپس سوزاند و گازهای مختلف با ارزش حرارتی متفاوت از همی سلولزها و یا لیگنین موجود در لیکور تولید کرد [۱۰-۱۱]. لیکور سیاه، فرآورده جانبی خمیرسازی شیمیایی محسوب شده و براساس گزارش منتشر شده سالانه حدود ۵۰۰ میلیون تن لیکور سیاه در کارخانه‌های خمیرکاغذ دنیا تولید می‌شود که حدود ۹۵ درصد آن برای مصرف سوخت و فقط ۲ درصد آن برای تولید محصولات ویژه با ارزش افزوده بیشتر استفاده می‌گردد. لذا گازی کردن لیکور سیاه و جداسازی لیگنین موجود در لیکور سیاه می‌تواند از نقطه نظر اقتصادی قابل ملاحظه باشد و منجر به تولید فرآورده‌های با ارزش افزوده به مراتب بیشتر شود [۲].

1. Less hazardous
2. Cosmetics industry
3. Emulsifiers
4. Immunomodulators
5. Combat
6. Stomach infections
7. Dietary fiber
8. Slow carbohydrates
9. Purity
10. Processing

کلیدی برای گزینه‌های زیست‌پالایی محصولات جنگلی این است که این فرآیندها سازگار و تطبیق‌پذیر^۵ بوده و بسیاری از فرآورده‌های تولیدی در یک سیستم زیست‌پالایی جنگل از چرخه‌های مختلفی تبعیت می‌کنند. همچنین کارخانه با توسعه مفهوم زیست‌پالایی جنگلی سازگار و تطبیق‌پذیر، حساسیت کمتری از نظر اقتصادی خواهد داشت زیرا نوع فرآورده تولیدی می‌تواند در طول زمان متغیر باشد [۱۶].

مواد لیگنوسلولزی^۶ عمدتاً شامل سلولز، همی‌سلولز و لیگنین هستند. ترکیب پهن‌برگان و سوزنی‌برگان و همچنین ترکیب همی‌سلولز برخی گونه‌های پهن‌برگ و سوزنی‌برگ به ترتیب در جدول ۴ و ۵ نشان داده شده است.

جدول ۳- کاربردهای عمده زایلان [۱۴]

| | |
|--|--------------|
| ماده افزودنی در کوبیدن | |
| - واکنش‌پذیری بهتر | |
| - تخلخل بهتر | |
| - درجه روانی بهتر | خمیر و کاغذ |
| - مقاومت بهتر | |
| پوشش‌دهی الیاف | |
| تثبیت‌کننده رزین چوب | |
| زایلوز | |
| زایلیتول | |
| پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر | مواد غذایی |
| - پلاستیک‌ها، فیلم‌ها | |
| - مواد پوشش‌دهی با آب‌گریزی و مقاومت به جذب آب | |
| - بیشتر (استیل زایلان‌ها) | |
| آنزیم‌ها | |
| - زایلاناز | |
| - زایلوز ایزومراز | تخمیر |
| پلیمرهای زیستی | |
| - پلی‌هیدروکسی آلکانوات‌ها | |
| ماده ترموپلاستیک | |
| پرکننده پلی‌پروپیلن | |
| ترکیب تشکیل‌دهنده رنگ | مواد شیمیایی |
| ماده تشکیل‌دهنده ژل | |
| بلوک‌های ساختاری پلیمر کاپرال (نامتقارن) | |
| ماده ضد انعقاد (لخته شدن) | |
| عامل ضد سرطان | |
| عامل کاهنده میزان کلسترول | مواد دارویی |
| عامل درمان زخم | |
| عامل بازدارنده (مهارکننده) ویروس HIV | |

جدول ۲- استفاده از همی‌سلولزها به عنوان مواد افزودنی کاغذسازی

افزاینده مقاومت خشک

تأثیر مثبت همی‌سلولزهای نوئل بر ویژگی‌های مکانیکی تأثیر متوسط در مقایسه با نشاسته کاتیونی تأثیر کم همی‌سلولزهای توس خنثی‌سازی شارژ آنیونی همی‌سلولزهای توس - بهبود جذب سطحی بر روی خمیر کاغذ - نقش داشتن در افزایش ویژگی‌های مقاومتی برای ساخت درجات کاغذ سفید به رنگ‌بری نیاز می‌باشد.

ضداستخوانی شدن (ضد شاخه‌ای شدن)

همی‌سلولزهای نوئل افزودن آن در مرحله اول موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود (عامل افزایشدهنده خوب مقاومت خشک کاغذ) اما ویژگی‌های مکانیکی را بعد از چندین مرحله خشک کردن حفظ نمی‌کند (عامل ضداستخوانی شدن خوبی نیست). همی‌سلولز توس - کمک به حفظ ویژگی‌های مکانیکی در چندین مرحله بازیابی.

آهارزنی سطحی (OCC)

می‌شود. این در حالی است که میزان تقاضا برای این نوع خمیر کاغذ اخیراً افزایش یافته است و ظرفیت فعلی تولید جهانی نمی‌تواند تقاضای بازار را برآورده سازد. تبدیل کارخانه خمیر کاغذ کرافت به کارخانه ساخت خمیر کاغذ حل‌شونده نیازمند مرحله استخراج همی‌سلولز قبل از خمیر کاغذسازی است اما همی‌سلولز معمولاً برای تولید بخار به بویلرهای بازیابی ارسال می‌شود [۱۵].

۳-۱- پیش استخراج همی‌سلولز و تولید فرآورده‌های با

ارزش صنعتی

انتخاب فناوری زیست‌پالایی به انتخاب نوع فرآورده‌های مناسب تولیدی بستگی دارد زیرا در واقع این فرآورده‌ها هستند که با بازارها و زنجیره تامین^۲ مواد مصرفی در ارتباط می‌باشند. میزان بازده^۳ تأثیر سیستم بر فرآیند خمیر و کاغذسازی و هزینه سرمایه‌گذاری^۴ بسته به انتخاب نوع فناوری‌های به کار رفته متغیر خواهد بود. از آنجائی که فرآیندهای ساخت خمیر و کاغذ در کارخانه با یکدیگر بسیار مرتبط می‌باشند، لذا پیش‌بینی تأثیر فناوری‌های مختلف بر کل کارخانه ممکن است مشکل باشد. یکی از فاکتورهای

1. Antihornification
2. Supply chain
3. Yield
4. Capital cost

5. Adaptable
6. Lignocellulosic materials

جدول ۶- روش‌های هیدرولیز ترکیبات همی سلولزها [۱۸]

| |
|---|
| اسید رقیق |
| استخراج در آب داغ مایع |
| انفجار بخار- اسید رقیق |
| استخراج قلیایی |
| انفجار انجمادی/ الیاف آمونیوم (AFEX) ^۶ |
| تفکیک‌سازی آرگانوسالو |
| دی‌اکسید کربن در شرایط فوق بحرانی ^۷ |
| مایعات یونی |

۲-۳- فناوری‌های مختلف پیش‌استخراج همی سلولز

۳-۱-۲- پیش تیمار با اسید سولفوریک

پیش تیمار با اسید سولفوریک رقیق همراه با کنترل pH و استفاده از آمونیاک و یا آهک نشان داد که برای پیش استخراج همی سلولز روش مناسب و خوبی می‌باشد. در این روش با هزینه کمتر، مقادیر بازده بیشتر همی سلولز تا حدود ۹۰ درصد به دست خواهد آمد. اسید رقیق (۱-۵٪) در ۹۰-۱۴۰°C (۱۹۰-۱۴۰°C) سولفوریک) در درجه حرارت‌های ملایم می‌تواند بخش عمده همی سلولزها را به قندهای محلول^۸ بازیابی کند [۲۰]. اسید سولفوریک به عنوان یک کاتالیزور برای هیدرولیز پیوندهای گلیکوزیدی موجود در همی سلولزها عمل کرده و آنها را به پلی ساکاریدهای با وزن مولکولی کم، الیگوساکاریدها، مونوساکاریدها و سایر محصولات مانند فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال تبدیل می‌کند. پیش استخراج یا پیش هیدرولیز با این اسید ممکن است باعث افزایش سطح و کاهش بلورینگی سلولز در نتیجه افزایش حساسیت آن نسبت به مراحل بعدی هیدرولیز شود [۲۱].

۳-۲-۲- پیش تیمار با آب

روش استخراج با آب در درجه حرارت‌های بیشتر (۲۳۰-۰°C) می‌تواند بدون تخریب معنی‌دار، همی سلولز پهن‌برگ و مواد اولیه گیاهی (علفی) را به طور کامل بازیابی کند. نتایج تحقیقات ساسکا^۹ و اوزر^{۱۱} [۲۲] نشان داد که جداسازی و استخراج همی سلولز با گاس نیشکر می‌تواند به طور موثر با روش استخراج آب انجام شود و تحت شرایط عملیاتی شامل نسبت ماده جامد به محلول ۱:۵، دمای استخراج ۱۷۰-۱۵۰°C و

ترکیب اصلی همی سلولز در پهن‌برگ O-استیل-۴-O-متیل گلوکورونوزایلان است در حالی که در سوزنی‌برگ، ترکیب اصلی همی سلولز O-استیل گالاکتوگلوکومانان می‌باشد. بلوک‌های ساختاری همی سلولزها شامل هگزوزها (گلوکز، مانوز و گالاکتوز) و پنتوزها (زایلوز و آرابینوز) بوده و به شکل‌های پیرانوزی و فورانوزی^۱ وجود دارند [۱۷]. جداسازی و بازیابی^۲ همی سلولز یک مرحله اصلی در فرآیندهای پیش تیمار برای تبدیل بیولوژیکی آن به اتانول و یا سایر فرآورده‌ها محسوب می‌شود. هیدرولیز و تفکیک (جداسازی)^۳ ترکیبات تشکیل دهنده همی سلولز با استفاده از روش‌های مختلف پیش تیمار [۱۸] در جدول ۶ به طور کامل بررسی شده است. از مهمترین روش‌های پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی با آب یا بخار می‌توان به اتوهیدرولیز، تجزیه هیدروحرارتی^۴ با پیش تیمار هیدروحرارتی، مایع‌سازی در محیط آبی^۵ یا استخراج اشاره کرد [۱۹].

جدول ۴- ترکیب شیمیایی پهن‌برگ و سوزنی‌برگ [۱۷]

| ترکیبات چوب | پهن‌برگ | سوزنی‌برگ |
|---------------|---------|-----------|
| سلولز | ۵۰-۴۰ | ۵۰-۴۵ |
| همی سلولز | ۳۵-۲۲ | ۳۰-۲۰ |
| لیگنین | ۳۰-۲۰ | ۳۵-۲۵ |
| مواد استخراجی | ۵-۱ | ۸-۳ |

جدول ۵- ترکیب همی سلولز در برخی پهن‌برگ و سوزنی‌برگ [۱۷]

| ماده زمینه | زایلوز | آرابینوز | گالاکتوز | مانوز | رامنوز | اورونیک اسید |
|-------------|--------|----------|----------|---------|--------|--------------|
| پهن‌برگ | ۱۹۰- | ۰/۱-۶ | ۱-۱/۹ | ۲-۱ | ۰/۱-۲ | ۲ |
| اکالیپتوس | ۱۴ | | | | | |
| توس | ۲۵-۱۹ | ۰/۰-۳/۵ | ۰/۱-۷/۳ | ۱/۳-۸ | ۰/۶ | ۷-۴ |
| صنوبر لوزان | ۲۸-۱۸ | ۰/۴-۷ | ۰/۲-۶ | ۰/۲-۹/۵ | ۰/۵ | ۶-۵ |
| سوزنی‌برگ | | | | | | |
| کاج | ۱۰-۵ | ۴-۲ | ۴-۲ | ۱۳-۶ | - | ۶-۳ |
| نوئل | ۱۰-۵ | ۱/۲ | ۱/۴-۹/۳ | ۹/۱۵-۴ | ۰/۳ | ۱/۶-۵ |

^۶. Ammonia fiber/freeze explosion

^۷. Supercritical carbon dioxide

^۸. Dissolved sugars

^۹. Herbaceous materials

^{۱۰}. Saska

^{۱۱}. Ozer

^۱. Pyranose and furanose forms

^۲. Recovery

^۳. Fractionate

^۴. Hydrothermolysis

^۵. Aqueous liquefaction

زمان ۵-۳ دقیقه می‌باشد. براساس گزارش منتشر شده، روش انفجار با بخار یک روش پیش‌تیمار موثر برای هیدرولیز همی‌سلولز می‌باشد. در فرآیند انفجار با بخار، زیست توده در شرایط بخار تحت فشار همراه با آزاد شدن سریع^۸ فشار پیش‌تیمار می‌شود. ساختار لیگنوسلولزی در اثر پیش‌تیمار تجزیه و گسسته می‌شود به طوری که لیگنین به آسانی دی‌پلیمریزه شده و در نتیجه همی‌سلولز نیز به آسانی هیدرولیز می‌شود. فرآیند انفجار با بخار می‌تواند حدود ۵۰ درصد از مواد حل نشده چوب عمدتاً شامل سلولز را برجای بگذارد. بخش باقی‌مانده عمدتاً شامل همی‌سلولزها و لیگنین را می‌توان با استخراج قلیایی بازیابی کرد [۱۷].

جوزفسون^۹ و همکاران روش تیمار با بخار را برای تفکیک‌سازی ترکیبات تشکیل‌دهنده گونه چوبی صنوبر لرزان به منظور دستیابی به بازده زیاد سلولز و پراکنش وزن مولکولی^{۱۰} مناسب ضمن بازیابی همی‌سلولزها استفاده نمودند [۲۳]. خمیر کاغذهای با مقادیر مختلف زایلان متغیر از مقادیر کمتر از ۷-۱ درصد و وزن مولکولی مختلف سلولز متغیر از مقادیر کمتر از ۴۰۰۰۰ تا ۹۰۰۰۰۰ در شرایط مختلف زمان و درجه حرارت تهیه شدند. نتایج نشان داد که روش انفجار با بخار در مقایسه با سایر روش‌های جایگزین از نظر زیست محیطی بسیار سازگارتر می‌باشد. این روش نیازمند هزینه سرمایه‌گذاری کمتری است [۱۷] اما دارای یک عیب عمده است که حفظ الیاف در مقابل فرآیند خرد خرد شدن (قطعه قطعه شدن)^{۱۱} مشکل است. روش انفجار بخار به عنوان یک روش پیش‌استخراج موثر برای افزایش سرعت هیدرولیز آنزیمی زیست توده لیگنوسلولزی شناخته شده است. به عنوان مثال، سرعت هیدرولیز آنزیمی برای پهن‌برگ منفجر شده با بخار به میزان ۱۰ برابر افزایش نشان داد [۲۴]. علاوه بر این، بازده گلوکز پس از هیدرولیز آنزیمی در صورت انجام یک مرحله پیش‌استخراج با روش انفجار بخار بیشتر است. این افزایش در بازده گلوکز به دلیل حذف اجزای زیست‌توده مانند همی‌سلولزها و لیگنین طی مرحله پیش‌استخراج است [۲۳-۲۴].

انفجار با بخار تحت تأثیر برخی عوامل مانند رطوبت، زمان ماند، اندازه خرده‌چوب و دما قرار می‌گیرد. از دو طریق می‌توان به هیدرولیز و انحلال بهینه همی‌سلولز دست یافت. در این زمینه باید از دمای زیاد و زمان ماند کوتاه یا دمای کم و زمان ماند زیاد استفاده کرد. نیاز به انرژی کم یک مزیت بسیار مهم

مدت زمان استخراج ۳۰-۱۵ دقیقه، حدود ۸۹ درصد از مقدار عمده زایلوز بازیابی می‌شود. مهمترین مزایای اصلی روش استخراج با آب طی پیش‌تیمار با اسید رقیق شامل موارد زیر می‌باشند:

- فرسودگی (خوردگی) کمتر تجهیزات

- تخریب کمتر زایلوز

- فرآورده‌های جانبی کمتر شامل ترکیبات مزاحم و بازدارنده در مواد استخراج شده

- بازیابی آسان‌تر اسید از ترکیبات حاصل از هیدرولیز^۲

پیش هیدرولیز با آب (هیدرولیز خودکار) پرکاربردترین روش پیش هیدرولیز است که در آن زیست‌توده در معرض آب گرم قرار گرفته و امکان انحلال گسترده همی‌سلولزها را فراهم می‌کند. واکنش اصلی در این مرحله، دی‌پلیمریزه شدن همی‌سلولزها است که منجر به تشکیل قندها و الیگوساکاریدها می‌شود [۱۴]. با در نظر داشتن میزان کاهش اندازه ذره^۳ قبل از استخراج، فرآیند مایع تقریباً حدود ۹۰ درصد بازیابی زایلوز را نتیجه داد و نسبت به روش استخراج بر پایه انفجار بسیار بهتر گزارش شده است. استفاده از آب به عنوان یک مرحله پیش هیدرولیز^۴ بستگی به هیدرولیز در حالت درجه^۵ گروه‌های استات بر روی زنجیره همی‌سلولز داشته و اسید استیک را تشکیل می‌دهد. اسیدهای آزاد شده pH محلول را تا حدود ۴-۳ کاهش داده و این در واقع منجر به هیدرولیز و انحلال^۶ همی‌سلولزها می‌شود [۲۰]. کنترل پارامترهای پیش هیدرولیز یک نکته بسیار مهم است زیرا اعمال شرایط فرآیندی شدید موجب تخریب ماده لیفی خواهد شد. پیش هیدرولیز با آب نسبت به پیش هیدرولیز با بخار در جداسازی همی‌سلولزها به‌ویژه برای سوزنی‌برگان بسیار موثرتر بوده است. اعمال تیمارهای پیش هیدرولیز مقادیر کمی از لیگنین و مواد استخراجی را نیز استخراج می‌کند [۲۲].

۲-۳-۳- تفکیک‌سازی با ماکروویو و انفجار با بخار

روش تفکیک‌سازی با حرارت ماکروویو^۷ در مورد چوب نیز برای استخراج همی‌سلولز بررسی شده است. این روش نیازمند شرایط درجه حرارت تیمار حدود ۱۸۰-۲۰۰°C برای مدت

1. Corrosion

2. Hydrolyzate

3. Particle size

4. Prehydrolysis

5. In situ

6. Solubilization

7. Microwave heat-fractionation

8. Rapid relieving

9. Josefsson

10. Molecular weight distribution

11. Restrain

12. Fragmentation

پیش استخراج انفجار بخار است، در حالی که در پیش استخراج مکانیکی، مقدار مصرف انرژی ۷۰ درصد بیشتر از پیش استخراج به روش انفجار با بخار است. در حال حاضر، پیش استخراج انفجار با بخار با افزودن یک کاتالیزور آزمایش شده است و به دلیل مقرون به صرفه بودن، استفاده از آن در سطح تجاری افزایش یافته است. این روش برای پسماندهای چوب پهن برگ و همچنین پسماندهای کشاورزی (زراعی) بسیار موثر می‌باشد [۲۵].

۲-۴-۳- روش اکسترودر و استخراج قلبیایی

سیستم اکسترودر (روزنرانی) ماریچ دو قلو^۱ اصلاح شده اولین بار برای استخراج همی سلولزهای گونه چوبی پوپولوس ترمولوایدس^۲ با استفاده از محلول ۵ درصد هیدروکسید سدیم به عنوان عامل استخراج استفاده شد. این سیستم روزنرانی تحت عنوان سیستم تفکیک سازی شیمیایی- مکانیکی- حرارتی^۳ روزنرانی یکنواخت، پخت، استخراج مایع- جامد و جداسازی مایع/ جامد (فیلتر شدن) را در یک مرحله و در یک روش پیوسته عملیاتی میسر می‌سازد. با استفاده از این راکتور، استخراج قلبیایی می‌تواند در نسبت کمتر L/S (۶ برابر کمتر از راکتور ناپیوسته) و در مدت زمان ماند کمتر انجام شود و ۹۰ درصد همی سلولزهای اولیه را نیز می‌توان بازیابی نمود. گابلیری^۴ و همکاران [۱۷] همی سلولزها را از چوب صنوبر لوزان (پوپولوس ترمولا) با استفاده از سیستم استخراج قلبیایی در ترکیب با تیمار پروکسید هیدروژن، اولترافیلتراسیون^۵ و بازیابی با روش خشک کردن اسپری^۶ استخراج نمودند. چوب صنوبر لوزان در ابتدا برش داده شد و سپس پالایش آن انجام گرفت. سوسپانسیون الیاف حاصل با محلول رقیق HCL برای واکنشیدگی الیاف تیمار شد. در ادامه الیاف سرد^۷ شده و هیدروکسید آمونیوم برای انحلال پکتین‌ها به آن اضافه شد و این مخلوط طی مدت زمان ۲۴ ساعت هم‌زنی شد و در ادامه عمل سانتریفیوژ برای جداسازی پکتین‌ها نشاسته و چربی انجام گرفت. برای انحلال لیگنین، بخش باقی‌مانده در معرض محلول NaOH (۱ درصد) و اتانول (۷۰ درصد) قرار گرفت. بعد از سانتریفیوژ، همی سلولز با محلول ۴ درصد NaOH استخراج شده و مخلوط دو فیلتر خروجی با استفاده از پروکسید رنگ‌بری شدند تا مقدار لیگنین باقیمانده به حداقل

مقدار خود برسد. در پایان برای به دست آمدن همی سلولز، سوسپانسیون حاصل پس از مرحله اولترافیلتراسیون، به روش اسپری خشک شد [۲۶]. همچنین سان^۸ و همکاران [۲۷] استخراج همی سلولز از چوب سریع‌الرشد صنوبر را مورد بررسی قرار دادند. در این فرآیند خرده‌چوب‌های صنوبر خشک شده و با استفاده از روش استخراج مخلوط تولوئن- اتانول (با نسبت حجمی ۲:۱) و اکس‌زدایی^۹ شدند. در ادامه این فرآیند، لیگنین‌زدایی جزئی با محلول اسیدی NaCl انجام شد و سپس استخراج همی سلولزها با ۱/۵-۸/۵ درصد هیدروکسید سدیم انجام گرفت که منجر به انحلال ۸۹/۳-۶۵/۶ درصد همی سلولزهای اصلی می‌شود. دوغاب^{۱۰} حاصل به صورت یک بخش فیلتر شده جامد (سلولز) از صافی عبور داده شد. مواد حاصل از هیدرولیز تا سطح pH حدود ۵/۵ خنثی‌سازی شدند و همی سلولزها در ۹۵ درصد اتانول رسوب داده شده و فیلتر شده و در ادامه شستشو و خشک شدند. در تمامی این سه نوع فرآیند از روش استخراج قلبیایی با هیدروکسید سدیم استفاده شد و نتایج ارزیابی این روش نشان داد که در استخراج همی سلولزهای پهن‌برگ موثر می‌باشد. غلظت همی سلولز در ترکیبات فیلتر شده حاصل از هیدرولیز بسته به میزان نسبت ماده جامد به حلال بسیار کم بوده و در حدود ۲-۳ درصد می‌باشد. بنابراین تغلیظ همی سلولزها به ترتیب برای تخمیر موثر آن به اتانول یا زایلیتول و یا تولید همی سلولزهای خالص برای سایر موارد مصرف مثلاً ساخت مواد زیستی جدید لازم و ضروری به نظر می‌رسد. در فرآیندهای به کار رفته توسط سان و همکاران [۲۷] از رسوب و ته‌نشست^{۱۱} با اتانول برای جداسازی همی سلولزها استفاده شد در حالی که در فرآیند به کار گرفته شده توسط گابلیری و همکاران [۲۶]، از اولترافیلتراسیون استفاده شد. روش‌های مورد استفاده توسط سان و همکاران [۲۷] شامل مرحله اسیدی کردن یا خنثی‌سازی با اسید است که برای تنظیم pH مناسب تا حدود ۵-۵/۵ برای رسوب و ته‌نشست همی سلولزها با اتانول استفاده می‌شود. در این فرآیند، اتانول و اسید جزو مواد شیمیایی اضافی^{۱۲} مورد نیاز محسوب شده و برای بازیابی اتانول به تجهیزات بیشتری نیاز می‌باشد لذا این مسئله می‌تواند به افزایش هزینه سرمایه‌گذاری و هزینه تولید منجر شود. علاوه بر این، مقداری اتانول احتمالاً در فاز جامد رسوب داده^{۱۳} شده وجود دارد که

⁸. Sun

⁹. Dewaxed

¹⁰. Slurry

¹¹. Precipitation

¹². Additional chemicals

¹³. Precipitated solid phase

¹. Twin-screw extruder

². Populus tremuloides

³. Thermo-mechanico-chemical

⁴. Gabrieli

⁵. Ultrafiltration

⁶. Spray drying

⁷. Cooled

آزمایشگاه ملی انرژی تجدیدپذیر^۵ توسعه یافته است، برای جداسازی مؤثر سلولز، همی سلولز و لیگنین از یک مخلوط سه تایی شامل متیل ایزوبوتیل کتون، اتانول و آب در حضور غلظت‌های کمی از اسید سولفوریک استفاده می‌شود. این روش معمولاً نیازمند درجه حرارت تیمار حدود ۱۴۰°C و مدت زمان ۱ ساعت است. براساس آزمایش‌های انجام گرفته، این روش برای تفکیک‌سازی چوب‌های پهن‌برگان به خوبی عملیاتی شده و منجر به تولید سلولز با درجه خلوص زیاد^۶ و انحلال انتخابی لیگنین و همی سلولز می‌شود. اما استفاده از این روش در مورد سوزنی‌برگان مشکل است و نیازمند مصرف اسید بیشتر، درجه حرارت‌های بیشتر و مدت زمان‌های ماندگاری^۷ بیشتر بوده و خمیرکاغذهای سلولزی ضعیف‌تری را نتیجه می‌دهد. برای ادغام این روش در قالب فناوری زیست‌پالایی کرافت باید تحقیقات بیشتری در مورد روش استخراج ارگانوسالو انجام گیرد [۳۰].

۳-۳- پیشرفت‌های اخیر در زمینه پیش‌استخراج همی سلولز

در سال‌های اخیر در زمینه استخراج و استفاده از همی سلولزها قبل از فرآیند خمیرسازی تحقیقات زیادی انجام نشده است. در حال حاضر جداسازی همی سلولزها از چوب طی یک مرحله پیش تیمار برای تولید خمیرکاغذ حل‌شونده در مرحله تجاری و عملیاتی شدن است و این نوع خمیرکاغذ به عنوان خمیرکاغذ با درجه خلوص زیاد برای فراوری مشتقات سلولزی مانند نیترات سلولز، زانتات سلولز (الیاف رایون) و استات سلولز تولید می‌شود. این در حالی است که میزان تقاضا برای این نوع خمیرکاغذ اخیراً افزایش یافته است و ظرفیت فعلی تولید جهانی نمی‌تواند نیازمندی‌های بازار (درآمد زیاد موجود) را برآورده سازد. تبدیل کارخانه خمیرکاغذ کرافت به کارخانه ساخت خمیرکاغذ حل‌شونده نیازمند مرحله استخراج همی سلولز قبل از خمیرکاغذسازی است اما همی سلولز معمولاً برای تولید بخار به بویلرهای بازیابی ارسال می‌شود [۱۴]. در زمینه ارزیابی ادغام و یکپارچه‌سازی یک سیستم زیست‌پالایی برپایه همی سلولز به صورت یک کارخانه تولید خمیرکاغذ حل‌شونده با تولید ۵۰۰t/d یک بررسی مطالعاتی در کانادا انجام شده است. مقدار همی سلولز استخراج شده در مرحله پیش هیدرولیز در یک کارخانه تولید خمیر حل‌شونده متناسب

نشان‌دهنده کاهش میزان اتانول و یا هزینه بیشتر جداسازی آن می‌باشد. در فرآیند اشاره شده توسط گابلیری و همکاران [۲۶] که در آن از اولترافیلتراسیون استفاده شده است، هزینه عملیاتی و هزینه سرمایه‌گذاری کمتر می‌باشد. روش استخراج با آب عمدتاً یک نوع پیش تیمار ملایم^۱ محسوب شده و همی سلولز با وزن مولکولی بیشتری را نتیجه می‌دهد. سیستم روزن‌رانی ماریچ دوقلو در ترکیب با اولترافیلتراسیون می‌تواند گزینه مناسبی برای جداسازی همی سلولز به وسیله استخراج با آب باشد [۲۸].

۲-۵-۳- نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون

نانوفیلتراسیون برای جداسازی همی سلولزها از ترکیبات حاصل از هیدرولیز به روش‌های قلیایی بسیار بهتر از اولترافیلتراسیون می‌باشد. عملکرد چهار سیستم نانوفیلتراسیون پلیمری و یک غشای اولترافیلتراسیون باریک برای جداسازی همی سلولزها از لیکور فرآیند قلیایی شامل ۲۰۰g/L NaOH مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج حاصل از بررسی‌های آزمایشگاهی، تقریباً همی سلولزهای با جرم مولی بیش از ۱۰۰۰g/mol به دست آمده است. علاوه بر این دو غشا با وزن مولکولی اسمی تقریبی (MWCO) به ترتیب ۲۰۰-۳۰۰g/mol و ۲۰۰-۲۵۰g/mol موثرترین غشا در ماندگاری حدود ۹۰ درصد همی سلولزها می‌باشند در حالی که غشای اولترافیلتراسیون باریک با MWCO در محدوده ۲۰۰۰g/mol کمتر از ۷۰ درصد ماندگاری همی سلولزها را نشان داد. در سیستم تیمار قلیایی برای بازیابی همی سلولزها انجام دادند به طوری که اگر واحدهای پیش فیلتراسیون^۴ با صفحه با اندازه مش ۴۰۰-۶۵۰ همراه با یک غشای نانوفیلتراسیون همراه باشد، قادر به ماندگاری ترکیبات با وزن مولکولی حدود ۲۰۰ و حتی بیشتر می‌باشد. بنابراین نانوفیلتراسیون یک روش جداسازی بسیار خوب برای بازیابی همی سلولز ترکیبات حاصل از هیدرولیز است و در این زمینه ترکیب سیستم روزن‌رانی ماریچ دوقلو می‌تواند بهترین روش برای استخراج همی سلولزهای خرده‌چوب‌های پهن‌برگ باشد [۲۸-۲۹].

۳-۲-۶- تفکیک‌سازی به روش ارگانوسالو

در فن‌آوری تفکیک‌سازی به روش ارگانوسالو که توسط

¹. Mild pretreatment

². Tight

³. Nominal molecular weight cutoff

⁴. Prefiltration units

⁵. National Renewable Energy Laboratory

⁶. High purity cellulose

⁷. Retention times

بتواند ضمن حفظ ماهیت کلی و یکنواختی^۷ الیاف، فندهای همی سلولز را با حداقل تشکیل عوامل بازدارنده^۸ تخمیر حل کند. انتظار می‌رود که پیش استخراج همی سلولزهای هدررفت (ضایعات همی سلولزها) قبل از مرحله خمیر کاغذسازی کرافت موجب بهبود قابل توجه عملیات واحد خمیر کاغذسازی شود [۲۸]. مزایای پیش استخراج همی سلولز عبارتند از:

- کاهش مدت زمان پخت کرافت
- افزایش میزان آغشته‌سازی الیکور پخت کرافت
- ویژگی بهتر خمیر کاغذ
- بهبود ظرفیت تولید^۹ خمیر کاغذ در کارخانه‌های تولید خمیر کاغذ کرافت که محدوده به کوره بازیابی^{۱۰} هستند.

مزایای فرآیندی اشاره شده در بالا و تولید سوخت‌های زیستی از عوامل پیش‌برنده موثر برای توسعه فن‌آوری‌های پیش استخراج همی سلولز در واحدهای تولید خمیر کاغذ کرافت از چوب محسوب می‌شوند [۶]. برای پیش استخراج خرده‌چوب‌ها قبل از خمیر کاغذسازی کرافت لازم است سیستم مناسبی توسعه یابد که بتواند با عملیات جدید خمیر کاغذسازی به آسانی یکپارچه و ادغام شود و کیفیت خمیر کاغذهای کرافت را کاهش ندهد. مقاومت ورقه کاغذ نهایی یک پارامتر فیزیکی مهم و کلیدی در تولید بسیاری از درجات مختلف کاغذ است. در منابع تحقیقاتی منتشر شده کاملاً اشاره شده است که اگر درجه بسپارش (DP) سلولز بیش از حد نرمال (۱۶۰۰) در خمیر کاغذسازی تکمیلی تا به مقدار ۷۰۰ بعد از رنگ‌بری کاهش یابد، ویژگی‌های مقاومتی ورقه کاغذ تخریب می‌شود. در حقیقت این مسئله به این دلیل است که سلولز عنصر اصلی مقاومت در الیاف لیگنوسلولزی محسوب می‌شود و ارتباط مستقیم با مقاومت الیاف^{۱۱} دارد و مقاومت الیاف نیز در مقاومت کاغذ نهایی نقش مهمی خواهد داشت. بنابراین استفاده از هر نوع فن‌آوری پیش استخراج همی سلولز قبل از خمیر کاغذسازی کرافت باید هیدرولیز سلولز را به حداقل مقدار ممکن برساند. علاوه بر این گزارش شده است که مقدار همی سلولز با مقاومت اتصال^{۱۲} در کاغذ مرتبط می‌باشد و این مسئله به خواص چسبندگی همی سلولز نسبت داده شده است. نتایج بررسی‌های انجام گرفته پیشنهاد می‌کند که در خمیر کاغذهای کرافت با مقدار آلفا سلولز بیش از حدود

با روش هیدرولیز بخار، آب داغ، مقدار و نوع چوب مصرفی تغییر می‌یابد. در این بررسی مقدار معمول حدود ۳۰ درصد همی سلولز استخراج شده از خرده‌چوب‌ها استفاده شد و کارخانه نیز ۷۰۰ t/d ترکیبات هیدرولیز شده^۱ از همی سلولز را تولید کرده است. پیش ترکیبات هیدرولیز شده همی سلولز از کارخانه‌های متعدد را می‌توان جمع‌آوری کرد و به سایر فرآورده‌ها (فورفورال و اتانول) تبدیل کرد. در یک مورد مطالعه در دست بررسی، کارخانه تولید خمیر کاغذ حل‌شونده به‌عنوان مرکز این خوشه در نظر گرفته شده است یعنی جایی که t/d ۷۰۰۰ پیش ترکیبات هیدرولیز شده همی سلولز جمع‌آوری شده و به اتانول تبدیل می‌شود. مصرف بخار در کارخانه تولید خمیر کاغذ حل‌شونده و واحد تولید اتانول قبل از بهینه‌سازی انرژی به ترتیب ۳۰/۲۴ و ۵/۱۸۴ Gj/adt گزارش شده است (مقادیر انرژی براساس میزان تولید کارخانه خمیر کاغذ حل‌شونده می‌باشد). استفاده از آنالیز تخریب منجر به حداکثر صرفه‌جویی ۳۰ درصد در میزان بخار مصرفی تولید کارخانه خمیر کاغذ حل‌شونده و ۴۳ درصد برای واحد تولید اتانول می‌شود. نتایج آنالیز پروفیل‌های حرارتی (منحنی کامپوزیت عالی) در محل ادغام شده تأیید می‌کند که می‌توان Gj/adt ۲/۱۱ از گرمای هدررفت^۳ را از واحد تولید اتانول (واحدهای تغلیظ کننده برج‌های تقطیر) بازیابی کرد و این گرما می‌تواند به کارخانه خمیر کاغذ حل‌شونده منتقل شود. این مسئله امکان‌پذیر گزارش شده است زیرا درجه حرارت نقطه تخریب (اختلاف کمترین درجه حرارت بین منحنی‌ها که نشانگر میزان نیاز به گرما و منابع فرآیندی می‌باشد) واحد تولید اتانول ۸۹°C بیشتر از درجه حرارت واحد تولید خمیر کاغذ حل‌شونده (۵۳/۷°C) است. حداقل انرژی مورد نیاز در محل ادغام شده حدود ۲۲ Gj/adt است. با کاهش ظرفیت تولید بخار کارخانه از ۳۰/۲۴ Gj/adt به ۲۷/۵۷ Gj/adt، همچنان ۵/۵۷ Gj/adt بخار اضافی وجود دارد اما برای اطمینان از دست‌یابی به حداکثر صرفه‌جویی در بخار مصرفی، استفاده از روش یکپارچه^۵ و کامل لازم و ضروری می‌باشد [۳۱].

پیش استخراج همی سلولز می‌تواند روش کاملاً جدیدی را برای تولید سوخت زیستی / اتانول زیستی معرفی کند و در نتیجه درآمد کلی صنعت خمیر و کاغذ را افزایش دهد [۲۸]. بنابراین لازم است یک فرآیند پیش‌تیمار را توسعه دهیم که

7. Integrity
8. Inhibitors
9. Waste hemicelluloses
10. Impregnation
11. Production capacity
12. Recovery furnace
13. Fiber strength
14. Bond strength

1. Hydrolysate
2. Grand composite curve
3. Waste heat
4. Condensers of the distillation towers
5. Unified
6. Revenue

۸۰ درصد، افت ویژگی‌های مقاومتی کاغذ رخ می‌دهد. ویژگی خاص مورد انتظار در محصول نهایی محدوده مناسبی را برای فن‌آوری‌های پیش استخراج همی‌سلولز تعریف می‌کند. در وضعیت ایده‌آل، اگر یک فرآیند بتواند ۲۰-۱۵ درصد همی‌سلولز را قبل از خمیر کاغذسازی استخراج کند و خمیر کاغذ با بازده مشابه با مقدار تعیین شده از قبل تولید شود، امکان حفظ میزان تولید مشابه در واحد خمیر کاغذسازی بدون افزایش میزان چوب مورد نیاز وجود دارد و میزان مواد جامد لیکور سیاه (BLS) ارسالی به بویلر بازیابی را نیز کاهش خواهد داد. با از بین بردن موانع^۲ بویلر بازیابی می‌توان محصولات با تناژ بیشتر را تولید کرد و این در واقع منجر به بهبود بیشتر درآمد و سودآوری^۳ اقتصادی کارخانه کرافت منجر خواهد شد [۳۱].

۳-۴- فرصت‌ها و چالش‌های پیش‌استخراج همی‌سلولز

امروزه به جای استفاده از منابع انرژی‌های فسیلی، استفاده از مواد لیگنوسلولزی به عنوان مهم‌ترین منابع زیست‌توده در جهان پتانسیلی قابل ملاحظه‌ای را در تولید فرآورده‌های با ارزش افزوده بیشتر مانند سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی مختلف دارد. با توجه به زیرساخت‌های مناسب در صنایع خمیر و کاغذ، استخراج همی‌سلولزها قبل از فرآیند ساخت خمیر و کاغذ می‌تواند در سیستم زیست‌پالایی بسیار حائز اهمیت باشد. در این راستا، زیست‌پالایی کامل فرآورده‌ها در صنعت فرآورده‌های جنگلی، یک فرصت استثنایی و منحصر به فردی را برای افزایش درآمدها و بهبود سازگاری (پایداری) زیست محیطی فراهم می‌سازد. همی‌سلولز، سلولز، لیگنین و پوست از جمله مواد اولیه عمده در زیست‌پالایی هستند که فرصت خوبی را برای احیای صنعت خمیر و کاغذ می‌توانند ایجاد کنند. با عنایت به اینکه اغلب کارخانه‌های کرافت علاوه بر بویلر بازیابی از بویلر ضایعات چوب نیز استفاده می‌کنند. لذا این کارخانه‌ها برای انجام این فرآیندها اغلب به بخار بیشتری نیاز دارند در نتیجه برای حذف هرگونه سوخت فسیلی مورد استفاده جهت تولید بخار و تجزیه مواد اولیه ورودی، فرصت قابل توجهی برای بهبود کارایی انرژی فرآیندی با ایجاد فرصت‌های زیست‌پالایی وجود دارد [۲ و ۱۶]. در این راستا، ایجاد فرصت جدید برای مدیریت اثر زیست محیطی تبدیل لیکور سیاه یک فرصت استثنایی و منحصر به فردی را برای

افزایش درآمدها و بهبود سازگاری (پایداری) زیست محیطی فراهم می‌کند. سیستم‌های زیست‌پالایی می‌توانند یک روش کلیدی و مهم برای آینده زیستی ما محسوب شوند و جایگزینی سوخت‌های فسیلی موجب تأمین انرژی پاک، تجدیدپذیر و انرژی خالص کربن (بدون تولید دی‌اکسید کربن و انتشار آن در اتمسفر) خواهد شد. زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی را می‌توان با روش‌های قلیایی یا اسید به منظور افزایش میزان بازیابی قند تیمار کرد. اما به دلیل خوردگی ناشی از اسید در تجهیزات، تیمارهای قلیایی نسبت به اسیدی ترجیح داده می‌شوند. اسید سولفوریک یک کاتالیزور خوب است، اما سمیت و ماهیت بازدارندگی آن موجب شده تا کمتر مورد توجه قرار گیرد. روش آرگانوسالو به دلیل هزینه زیاد کاتالیزورها، یک فرآیند پیش استخراج مقرون به صرفه نیست، اما می‌توان آن را با بازیابی حلال‌های مصرفی مقرون به صرفه‌تر کرد. حذف حلال بسیار مهم است زیرا وجود آن بر تخمیر، رشد میکروارگانیسم‌ها و هیدرولیز آنزیمی تأثیر می‌گذارد [۲۵-۲۷].

انتظار می‌رود اگر سیستم‌های زیست‌پالایی در پیش‌استخراج همی‌سلولزها به درستی عملیاتی و اجرایی شود، قابلیت زیست‌پالایی یکپارچه منابع جنگلی می‌تواند بسیار گسترده و زیاد شود و می‌تواند به تنهایی یک فرصت تجاری هم‌افزا و بسیار جالب توجهی را برای صنعت جامع خمیر و کاغذسازی و سیستم زیست‌پالایی فراهم کند. همان‌طور که از پیش اشاره شد، همی‌سلولز و لیگنین در کارخانه‌های تولید کننده خمیر و کاغذ مواد اولیه قابل توجه برای تولید سوخت‌های زیستی، زیست-شیمیایی یا مواد زیستی هستند و فرصت خوبی را برای تنوع درآمدی در کارخانه‌های خمیر کاغذ فراهم می‌کند. اما در حال حاضر در این زمینه دانش لازم در مورد تجاری‌سازی فناوری‌های مختلف نوظهور به‌ویژه پالایشگاه‌های زیستی یکپارچه کم و محدود است و لازم است بخش قابل توجهی از تحقیقات فعلی به روز و قابلیت‌های فنی و اقتصادی روش‌های متعدد مطرح شده به لحاظ فنی و عملیاتی مورد ارزیابی بیشتر قرار گیرند [۳۲].

۴- نتیجه‌گیری

موضوع زیست‌پالایی به‌عنوان یکی از روش‌های فرآوری صنعتی و استفاده موثر از فرآورده‌های تجدیدپذیر به‌خوبی شناخته شده و تقریباً در سراسر جهان در هر کشور توسعه یافته و همچنین کشورهای نوپا به شکل کاربردی در آمده است.

1. Black liquor solids

2. Bottleneck

3. Profitability

لازم و ضروری به نظر می‌رسد.

نتایج به دست آمده از مقایسه فناوری‌های مختلف پیش‌استخراج همی‌سلولزهای مواد لیگنوسلولزی بیانگر آن است که روش انفجار با بخار در مقایسه با سایر روش‌های جایگزین از نظر زیست محیطی بسیار سازگارتر بوده و نیازمند هزینه سرمایه‌گذاری کمتر است اما دارای یک عیب عمده است که حفظ الیاف در مقابل فرآیند خرد خرد شدن (قطعه قطعه شدن) مشکل است. فناوری تفکیک‌سازی به روش آرگانوسالو برای تفکیک‌سازی چوب‌های پهن‌برگ به خوبی عملیاتی شده و منجر به تولید سلولز با درجه خلوص زیاد و انحلال انتخابی لیگنین و همی‌سلولز می‌شود. همچنین نانوفیلتراسیون یک روش جداسازی بسیار خوب برای بازیابی همی‌سلولز ترکیبات حاصل از هیدرولیز است و در این زمینه ترکیب سیستم روزن‌رانی مارپیچ دوقلو می‌تواند بهترین روش برای استخراج همی‌سلولزهای خرده‌چوب‌های پهن‌برگ باشد. نانوفیلتراسیون برای جداسازی همی‌سلولزها از ترکیبات حاصل از هیدرولیز به روش‌های قلیایی بسیار بهتر از اولترافیلتراسیون می‌باشد. بنابراین جداسازی بخشی از همی‌سلولزها قبل از دایجستر پتانسیل بازده یا توان عملیاتی فرآیند خمیرکاغذسازی را افزایش خواهد داد. اما استفاده از مقداری همی‌سلولز به عنوان ماده اولیه قندی مقدار انرژی لیکور سیاه فرآورده جانبی خمیرکاغذسازی را کاهش می‌دهد که به عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر مهم برای کارخانه خمیرسازی کرافت محسوب می‌شود. در آینده، برای بهینه‌سازی کامل زیست‌پالایی محصولات جنگلی، پیامدهای اقتصادی و انرژی برای تبدیل بخشی از همی‌سلولز به سایر فرآورده‌ها باید متوازن و متعادل شود. افت منبع انرژی در فرآیند ساخت خمیر و کاغذ می‌تواند با کارایی بهینه انرژی متعادل و تنظیم شود. بنابراین فن‌آوری‌های زیست‌پالایی فرآورده‌های جنگلی با استفاده بالقوه از ترکیبی از فن‌آوری‌های جدید می‌توانند از ماده اولیه چوبی به شیوه کامل‌تر، موثرتر از نظر انرژی و اقتصادی‌تر استفاده کنند.

منابع

- [1] Akbarpour I, Resalati H. Solid Waste Management in Pulp and Paper Industries. Iranian Journal of Wood, Furniture and Paper Industries. 2011; 64(90): 56-64. (In Persian)
- [2] Mosavi N, Asadpour G. Recovery of lignin from Kraft black liquor in the methods oxygen and carbon dioxide pretreatment from

امکانات ساخت محصولات در صنعت فرآورده‌های جنگلی مبنای ایده‌آل و مناسبی برای توسعه زیست‌پالایی پیوسته و یکپارچه فرآورده‌های جنگلی (IFPB) محسوب می‌شوند. فرآیندهای تبدیل زیستی و همچنین شیمیایی-حرارتی اغلب می‌توانند به جای عملیات سبز^۱ (دوست‌دار محیط زیست)، در اطراف واحدهای صنعتی موجود (به عنوان بخشی از توسعه واحد صنعتی و یا به عنوان عملیات‌های کاملاً محصور یا بسته) برای تولید انرژی زیستی یا ساخت محصولات زیستی در نظر گرفته شوند. از مهمترین روش‌های مکانیکی-حرارتی می‌توان به گازی کردن^۲ زیست‌توده، گازی کردن لیکور سیاه، پیرولیز یا مایع‌سازی^۳ و کربونیزه کردن^۴ زیست‌توده و تشکیل مجدد فاز محلول روغن^۵ اشاره کرد. با استفاده از گازی کردن زیست‌توده جامد و لیکورهای باقی‌مانده در بخش خمیر کاغذسازی، می‌توان گاز سنتزی را به برق و یا سوخت‌های مایع و یا مواد شیمیایی تبدیل نمود. براساس آمار منتشر شده صنعت خمیر و کاغذ آمریکا حدود ۱۰۸ میلیون تن خمیرکاغذ چوب را در هر سال فرآوری می‌کند و حداقل ۱۴ میلیون تن همی‌سلولز (۲ هزار میلیون گالن اتانول؛ ۶۰۰ میلیون گالن اسید استیک؛ نقدینگی خالص ۳/۳ هزار میلیون دلار؛ ۵ میلیون تن لجن کاغذسازی (ماده اولیه برای ساخت اتانول، بدون پیش‌تیمار) و ۷۰۰ میلیون لیتر تریپانتین و روغن تال (ماده اولیه برای ساخت بیودیزل) در سال موجود می‌باشد. در فناوری زیست‌پالایی محصولات جنگلی در شرایط بهینه، بخشی از همی‌سلولز سوزانده شده برای تولید فرآورده‌های با ارزش‌تر جدید استفاده خواهد شد. بخشی از همی‌سلولز را می‌توان قبل از فرآیند خمیرکاغذسازی با استفاده از استخراج در آب داغ در دایجسترهای کم فشار از خرده‌چوب‌ها جدا کرد. مقداری اسید استیک در فرآیند استخراج تشکیل می‌شود که باید از محلول قندی جدا شود. سپس قندها می‌توانند با عمل تخمیر به اتانول و یا سایر مواد شیمیایی با ارزش تبدیل شوند که این مسئله در واقع می‌تواند جریان تولید بیشتر فرآورده حاصل را موجب شود. غلظت همی‌سلولز در ترکیبات فیلتر شده حاصل از هیدرولیز به روش‌های قلیایی بسته به میزان نسبت ماده جامد به حلال بسیار کم گزارش شده و حدود ۲-۳ درصد می‌باشد. بنابراین تغلیظ همی‌سلولزها به ترتیب برای تخمیر موثر آن به اتانول یا زایلیتول و یا دستیابی به همی‌سلولزهای خالص برای سایر موارد مصرف مثلاً ساخت مواد زیستی جدید

1. Greenfield operation

2. Gasification

3. Liquefaction

4. Carbonisation

5. Oils aqueous phase reforming

- [15] Marinova M, Mateos-Espejel E, Paris J. From kraft mills to forest biorefinery: An energy and water perspective. II. Case study. *Cellulose Chemistry & Technology*. 2010;44(1):21.
- [16] Farmer MC. The adaptable integrated biorefinery for existing pulp mills. In Presentation at TAPPI engineering, pulping, and environmental conference 2005 (pp. 28-31).
- [17] Cara C, Ruiz E, Ballesteros I, Negro MJ, Castro E. Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification. *Process Biochemistry*. 2006 ;41(2):423-9.
- [18] Wyatt VT, Bush D, Lu J, Hallett JP, Liotta CL, Eckert CA. Determination of solvatochromic solvent parameters for the characterization of gas-expanded liquids. *The Journal of supercritical fluids*. 2005 ;36(1):16-22.
- [19] Menon V, Prakash G, Rao M. Value added products from hemicellulose: biotechnological perspective. *Global Journal of Biochemistry*. 2010; 1(1):36-67.
- [20] Pu Y, Zhang D, Singh PM, Ragauskas AJ. The new forestry biofuels sector. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*. 2008; 2(1):58-73.
- [21] Baruah J, Nath BK, Sharma R, Kumar S, Deka RC, Baruah DC, Kalita E. Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research*. 2018; 6:141.
- [22] Saska M, Ozer E. Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of xylose syrup. *Biotechnology and bioengineering*. 1995; 45(6):517-23.
- [23] Josefsson T, Lennholm H, Gellerstedt G. Steam explosion of aspen wood. Characterisation of reaction products. 2002; 56: 289-297
- [24] Pérez-Limiñana MA, Pérez-Aguilar H, Ruzafa-Silvestre C, Orgilés-Calpena E, Arán-Ais F. Effect of Processing Time of Steam-Explosion for the Extraction of Cellulose Fibers from *Phoenix canariensis* Palm Leaves as Potential Renewable Feedstock for Materials. *Polymers*. 2022; 14(23):5206.
- [25] Sarker TR, Pattnaik F, Nanda S, Dalai AK, Meda V, Naik S. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical hardwood Kraft black liquor. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*. 2021; 12(2):235-46.
- [3] JRC DG. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. Luxembourg: Publications Office of the European Union 906p. 2000.
- [4] Monte MC, Fuente E, Blanco A, Negro C. Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste management*. 2009; 29(1):293-308.
- [5] Miller M, Justiniano M, McQueen S. Energy and environmental profile of the US pulp and paper industry. *Energetics, Inc., Columbia, MD (United States)*; 2005.
- [6] Bajpai P. *Biotechnology for pulp and paper processing*. New York: Springer; 2012.
- [7] Wising U, Stuart P. *Identifying the Canadian forest biorefinery*. Pulp & Paper Canada. 2006; 107(6).
- [8] Ebringerová A, Hromadkova Z, Kačuráková M, Antal M. Quaternized xylans: synthesis and structural characterization. *Carbohydrate Polymers*. 1994; 24(4):301-8.
- [9] Mehri F, Moradian MH. Importance and types of emicellulose pre-extraction methods. In *Second National Conference of Knowledge and Innovation in the Wood and Paper Industry 2017*.
- [10] Liu Z, Fatehi P, Sadeghi S, Ni Y. Application of hemicelluloses precipitated via ethanol treatment of pre-hydrolysis liquor in high-yield pulp. *Bioresource technology*. 2011; 102(20):9613-8.
- [11] Longui EL, Brémaud I, da Silva Júnior FG, Lombardi DR, Alves ES. Relationship among extractives, lignin and holocellulose contents with performance index of seven wood species used for bows of string instruments. *Iawa Journal*. 2012; 33(2):141-9.
- [12] Niu W, Molefe MN, Frost JW. Microbial synthesis of the energetic material precursor 1, 2, 4-butanetriol. *Journal of the American Chemical Society*. 2003; 125(43):12998-9.
- [13] Perez, D.D., Huber, P., Petit-Conil, M. Extraction of hemicelluloses from wood chips and some examples of usage in the paper making process. *Colloque Inter fibres*. September6-8, Bordeaux, France. 2011.
- [14] Christopher L. Adding value prior to pulping: bioproducts from hemicellulose. *Global perspectives on sustainable forest management*. 2012; 25:225-46.

- water hydrolysis. *Chemosphere*. 2021; 284:131372.
- [26] Gabriellii I, Gatenholm P, Glasser WG, Jain RK, Kenne L. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydrate polymers*. 2000; 43(4):367-74.
- [27] Sun RC, Fang JM, Tomkinson J, Geng ZC, Liu JC. Fractional isolation, physico-chemical characterization and homogeneous esterification of hemicelluloses from fast-growing poplar wood. *Carbohydrate Polymers*. 2001; 44(1):29-39.
- [28] Ragauskas AJ, Nagy M, Kim DH, Eckert CA, Hallett JP, Liotta CL. From wood to fuels: integrating biofuels and pulp production. *Industrial biotechnology*. 2006; 2(1):55-65.
- [29] Schlesinger R, Götzinger G, Sixta H, Friedl A, Harasek M. Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors. *Desalination*. 2006; 192:303-14.
- [30] Bozell JJ, Black SK, Myers M. Clean fractionation of lignocellulosics—a new process for preparation of alternative feedstocks for the chemical industry. In 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry 1995 (pp. 697-704).
- [31] Marinova M, Mateos-Espejel E, Paris J. Successful conversion of a Kraft mill into a forest biorefinery: Energy analysis issues. In 23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems 2010.
- [32] Molin U, Teder A. Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2002; 17(1):14-19a.
- [33] Wang Y, Akbarzadeh A, Chong L, Du J, Tahir N, Awasthi MK. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. *Chemosphere*. 2022; 297:134181.